

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-142658

(43)Date of publication of application : 05.06.1989

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 62-301707

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1987

(72)Inventor : MIYAMOTO EIICHI  
MAEDA TATSUO  
MUTO NARIAKI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic sensitive body having high sensitivity and low residual potential by using an  $\alpha$ -type titanyl phthalocyanine compsn. as a charge generating material and a charge transfer material having a specified degree of oxidation potential.

CONSTITUTION: The title electrophotographic sensitive body is constituted of an electroconductive base material and a photosensitive layer formed thereon. In this material, it is necessary that a charge is injected into a charge transfer material and that the injected charge causes hopping conduction through the charge transfer molecules in order to transport the charge generated from a charge generating material. An  $\alpha$ -type titanyl phthalocyanine compsn. as a charge generating material and a charge transport material having 0.45W0.65eV oxidation potential are used together. Said charge transfer material is most suitable as the charge transfer material to be used in combination with the charge generating material. Thus, an electrophotographic sensitive body having high sensitivity and low residual potential is obtd.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-142658

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
G 03 G 5/06

識別記号  
3 7 2

庁内整理番号  
7381-2H

⑭ 公開 平成1年(1989)6月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭62-301707

⑰ 出 願 昭62(1987)11月30日

⑱ 発 明 者 宮 本 栄 一 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 前 田 達 夫 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内  
⑳ 発 明 者 武 藤 成 昭 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内  
㉑ 出 願 人 三田工業株式会社 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号

明細書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性基材と該導電性基材上に設けられた感光層とからなり、該感光層は、 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物と酸化電位が0.45乃至0.65 eVである電荷輸送材料とを含有することを特徴とする電子写真感光体。

2. 前記感光層は、電荷発生層と電荷輸送層とからなり、該電荷発生層は前記 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物を含有し、該電荷輸送層は前記電荷輸送材料を含有する特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

3. 前記感光層は、前記 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物と前記電荷輸送材料を結着樹脂中に分散させてなる特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

4. 前記 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物が、 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン60～90重量

無金属フタロシアニン

%と、メタルフリーフタロシアニン10～40重量%とを含有する上記特許請求の範囲第1乃至第3項記載の電子写真感光体。

5. 前記 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物が、X線回折スペクトルにおけるブラック角 $6.9^\circ$ 、 $9.6^\circ$ 、 $15.6^\circ$ 、 $17.6^\circ$ 、 $21.9^\circ$ 、 $23.6^\circ$ 、 $24.7^\circ$ および $28.0^\circ$ に強い回折ピークを示し、上記ブラック角のうち、 $6.9^\circ$ の回折ピークが最も大きい上記特許請求の範囲第1乃至第4項記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は複写機、レーザービームプリンタ等の画像形成装置における感光体として好適に使用される $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物を用いた電子写真感光体に関する。

(従来の技術)

従来、複写機などの画像形成装置において、フタロシアニンなどの光導電性物質を用いた電子写

真感光体が広く使用されている。また、近年、半導体レーザを光源とし、装置を小型化できると共に、高速にて高品質の画像をノンインパクト方式で形成することができるなどの利点を有するレーザビームプリンタが普及しつつあり、該プリンタ用感光体に用いられる光導電性物質について種々検討されている。

上記レーザビームプリンタ用感光体を用いる電子写真プロセスにおいては、感光体をコロナ放電により均一に帯電させる帯電工程と、帯電させた感光体に原稿像を半導体レーザにより照射し、原稿像に対応する静電潜像を形成する露光工程などが繰り返し行われる。上記帯電工程においては、感光体の帯電特性が良好であり、暗減衰が小さいことが要求され、露光工程においては、半導体レーザの発振波長である約780～820nmの波長領域において高感度であること、半導体レーザによる照射後の残留電位が小さいことが要求される他、繰り返し使用により上記特性の劣化が小さいことなどが要求される。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明の電子写真感光体は電荷発生材料として $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物と共に、酸化電位が0.45乃至0.65eVである電荷輸送材料を用いることを特徴とするものである。

#### (作用)

電子写真感光体において、電荷発生材料から発生した電荷が移動するためには、電荷輸送材料の中に電荷が注入され、注入された電荷が電荷輸送性分子間をホッピング移動することが必要である。従って、発生した電荷のエネルギーと、電荷が注入される輸送性分子の軌道エネルギーとの相互のエネルギー関係が重要であり、この相互のエネルギー関係が最適な場合、発生した電荷の電荷輸送層材料への注入効率が良くなり、高感度化が図れる。本発明では、 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物に対しては酸化電位が0.45乃至0.65eVの電荷輸送材料が組合せとして最適であり、高感度を示すことが判明した。

以下に本発明について詳細に説明する。

上記の点に鑑み、光導電性物質として、上記半導体レーザの波長領域において高感度を示すチタニルフタロシアニン化合物を用いた電子写真感光体が提案されている。

上記電子写真感光体は、前記半導体レーザの波長領域においてある程度高感度を示すと共に、帯電性などの電気的特性においても優れているものの、暗減衰、残留電位などの電気的特性および感度が未だ十分でないという問題があった。

そこで、暗減衰、残留電位などの電気的特性だけでなく、感度に優れる $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物とその製造方法ならびにそれを用いた電子写真感光体を先に提案した。

#### (発明が解決しようとする問題点)

上記 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物を用いた電子写真感光体によって電気的特性および感度に優れた感光体が得られたがこの $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物を用いて、さらに高感度の感光体を提供すべく本発明者らが鋭意研究した結果、本発明の感光体を完成させるに至った。

本発明の電子写真感光体は、導電性基材と、該導電性基材上に形成された感光層とで構成されている。上記感光層は、電荷発生材料としての前記 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物と、電荷輸送材料、結着樹脂とそして必要に応じて他の材料からなる単層型感光層であってもよく、少なくとも前記 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物を含有する電荷発生層と、電荷輸送層とが積層された積層型感光層であってもよい。また、上記積層型感光層は、電荷発生層上に電荷輸送層が積層された構造や、その逆の順序に積層された構造であってもよい。

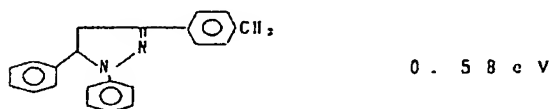
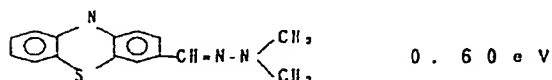
本発明で用いられる電荷発生材料である $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物は、 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン60～90重量%とメタルフタロシアニン10～40重量%とを含有することとを特徴としており、 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニンとともにメタルフタロシアニンを含有しているため電子写真用感光体の光導電物質として使用した場合安定であるだけでなく、帯電特性及び

感光特性、特に感度が著しく優れたものとなる。

上記α型チタニルフタロシアニン組成物は例えばチタニルフタロシアニンを製造し、必要に応じてメタルフリーフタロシアニンを所望量添加したチタニルフタロシアニンを含有する硫酸溶液を水中に注入するアシッドペースト法により傾料化し、有機溶媒による有機溶媒処理、好ましくは塩素系溶媒の存在下、湿式ミリングすることにより製造される。また、個別に製造したα型チタニルフタロシアニンとメタルフリーフタロシアニンとを所定の割合で混合して調製してもよい。

前記α型チタニルフタロシアニン組成物は、X線回折スペクトルにおけるブラッグ角 $5.9^\circ$ 、 $9.6^\circ$ 、 $15.6^\circ$ 、 $17.6^\circ$ 、 $21.9^\circ$ 、 $23.6^\circ$ 、 $24.7^\circ$ および $28.0^\circ$ に強い回折ピークを示し、上記ブラッグ角のうち、 $6.9^\circ$ が最も大きい回折ピークを示すものである。また、上記電荷輸送物質としては、酸化電位が $0.45$ 乃至 $0.65$  eVのものが使用される。

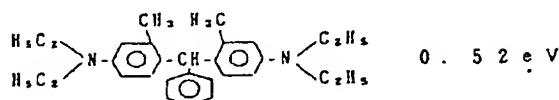
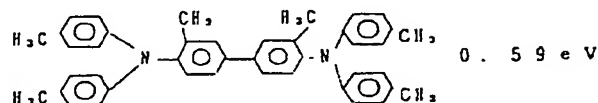
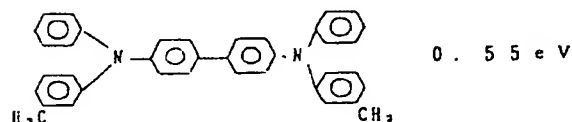
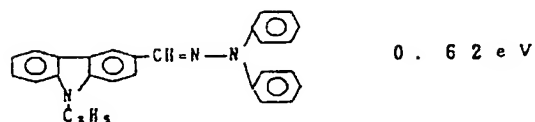
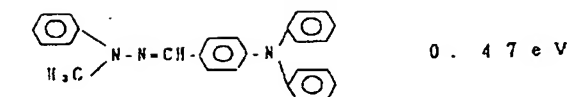
例えば、



などが挙げられる。

尚、酸化電位は、サイクリックボルタンメトリー（参照電極Ag/Ag<sup>+</sup>電極）を用いて測定したものである。

また、上記導電性基材としては、導電性を有するシート状やドラム状のいずれであってもよく、導電性を有する種々の材料、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、錫、白金、金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、タタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮などの金属単体や、蒸着等の手段により上記金属、酸化インジウム、酸化錫等の層が形成されたプラスチック材料およびガラス等



が例示される。

また、結着樹脂としては、種々のもの、例えば、スチレン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、アクリル変性ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノール樹脂等、各種の重合体が例示されている。また、エポキシアクリレート等の光硬化型樹脂等も使用できる。さらには、前記電荷輸送物質としての光導電性ポリマー、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール等を結着樹脂としても使用してもよい。

また、他の材料としては、ターフェニル、ハロ

ナフトキノロン類、アセナフチレン等、従来公知の増感剤、9-(N,N-ジフェニルヒドラジノ)フルオレンなどのフルオレン系化合物、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの劣化防止剤等、種々の添加剤が例示される。

上記単層感光層における $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物と電荷輸送材料と上記結着樹脂との使用割合は、所望する感光体の特性等に応じて適宜選択することができるが、結着樹脂100重量部に対して、 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物2~25重量部、電荷輸送材料25~200重量部、好ましくは50~150重量部使用される。 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物および電荷輸送材料が上記使用量よりも少ないと、感光体の感度が十分でないばかりか、残留電位が大きくなる。また上記範囲を越えると感光体の表面電位が低下する。また、感光層は、適宜の厚みを有していてもよいが、3~50 $\mu$ m、特に5~20 $\mu$ mの厚みを有するものが好ましい。

積層型感光層における電荷発生層は、前記 $\alpha$ チ

タニルフタロシアニン組成物を200℃以下の温度で結晶構造の転移を抑制しながら、蒸着、スパッタリングすることにより形成してもよいが、結晶構造を変化させず、しかも生産性を高めるため、結着樹脂を用いて形成するのが好ましい。

積層型感光層における電荷発生層を結着樹脂を用いて形成する場合、 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物と結着樹脂との割合は適宜設定することができるが、結着樹脂100重量部に対して $\alpha$ チタニルフタロシアニン組成物5~5000重量部、特に10~2500重量部使用するのが好ましい。 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物が5重量部未満であると電荷発生能が小さく、5000重量部を越えると感光層の導電性基材に対する密着性が低下する等の問題がある。上記電荷発生層は、適宜の厚みを有していてもよいが、0.01~30 $\mu$ m、特に0.1~20 $\mu$ m程度の厚みを有するものが好ましい。

また、積層型感光層における電荷輸送層を形成する場合、電荷輸送材料と結着樹脂との割合は適

宜設定することができるが、結着樹脂100重量部に対して、電荷輸送材料10~500重量部、特に25~200重量部使用するのが好ましい。電荷輸送物質が、10重量部未満であると電荷輸送能が十分でなく、500重量部を越えると電荷輸送層の機械的強度等が低下する。上記電荷輸送層は、適宜の厚みを有していてもよいが、2~100 $\mu$ m、特に5~30 $\mu$ m程度の厚みを有するものが好ましい。

上記単層感光層は、 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物と電荷輸送材料と結着樹脂などを含有する感光層用分散液を調製し、該分散液を前記導電性基材に塗布し、乾燥させることにより形成することができる。また、積層型感光層は、 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物と結着樹脂などを含有する電荷発生層用分散液と、電荷輸送材料と結着樹脂などを含有する電荷輸送層用塗布液をそれぞれ調製し、導電性基材上に順次塗布し、乾燥させることにより形成することができる。

上記分散液などの調製に際しては、結着樹脂等

の種類に応じて適宜の有機溶媒が使用され、該有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類等種々の溶剤が例示され、一種または二種以上混合して用いられる。なお、上記分散液などは、 $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン組成物などの分散性、塗工性等をよくするため、界面活性剤、シリコンオイルなどのレベリング剤等を含有していてもよい。

上記分散液などは、従来慣用の混合分散方法、

例えば、ペイントシェーカー、ミキサー、ボールミル、サンドミル、アトライター、超音波分散器等を用いて調製することができ、得られた分散液などの塗布に際しては、従来慣用のコーティング方法、例えば、ディップコーティング、スプレーコーティング、スピンコーティング、ローラーコーティング、ブレードコーティング、カーテンコーティング、バーコーティング法等が採用される。(実験例)

以下に、実験例に基づき、本発明をより詳細に説明する。

#### 合成例

1. 3-ジイミノイソインドレニン4モルと、テトラブトキシチタン1モルと、所定量のキノリンとを反応容器に仕込み、170～180℃の温度で5時間反応させることにより、チタニルフタロシアニンを合成した。

#### 感光体の作成

上記合成例のチタニルフタロシアニン100重量部に対して、濃度98%の濃硫酸を1500重

量部添加して溶解し、温度25℃で3時間放置した後、得られた溶液を0℃の多量の水に注入することによりα型チタニルフタロシアニン組成物を濾別し、ジクロロメタン中に分散させて洗浄するとともに濾別、洗浄を繰り返して、80℃の温度で乾燥させることによりα型チタニルフタロシアニン組成物を得た。さらに、得られたα型チタニルフタロシアニン組成物と所定量のジクロロメタンをボールミルに仕込み、20時間混合し、α型チタニルフタロシアニン組成物を製造した。

得られたα型チタニルフタロシアニン組成物は、α型チタニルフタロシアニンを約82.3重量%含有するものであった。

上記方法で得られたα型チタニルフタロシアニン組成物8重量部、ビスフェノールZ型ポリカーボネート(三菱瓦斯化学社製)100重量部、表1に示す電荷輸送材料100重量部およびテトラヒドロフラン1000重量部とを用い、超音波分散器にて分散液を調製すると共にアルミシート上に塗布し、厚み約20μmの感光層を有する各実

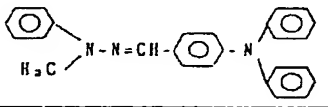
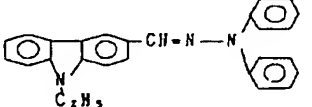
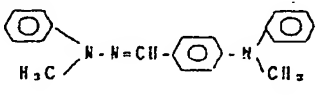
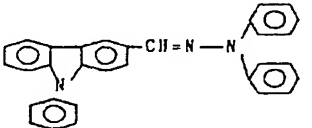
施例及び比較例の有機感光体を作成した。

#### 評価

上記各感光体の帯電特性および感光特性を静電複写試験装置(ジェンテック社製、ジェンテックシンシア 30M)を用いて、前記各実施例および比較例の感光体を正に帯電させ、各感光体の表面電位 $V_s$ (V)を測定した。また、ハロゲン光を用いて、感光体を露光し、上記表面電位が1/2となるまでの時間を求め、半減露光量 $E_{1/2}$ ( $\mu J/cm^2$ )を算出するとともに、露光後、0.15秒経過後の表面電位を残留電位 $V_{rp}$ (V)とした。

また、各電荷輸送材料の酸化電位はサイクリックボルタンメトリーを用いて測定した。測定条件としては、作用電極に白金、参照電極に0.1MアセトニトリルAg/Ag<sup>+</sup>電極、対極に白金を用い、各電荷輸送材料1mMと支持電解質(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>),NC10, 0.1Mを含むジクロロメタン溶液をアルゴンガスでバブルさせた後、走査速度100mV/secで測定した。

表1

	電荷輸送材料	酸化電位
実施例1		0.47 eV
実施例2		0.62 eV
比較例1		0.42 eV
比較例2		0.70 eV

上記各実施例及び比較例で得られた各感光体の半減露光量及び残留電位の結果を表2に示す。

表 2

	$E1/2$ ( $\mu J/cm^2$ )	$V_{FD}$ (V)
実施例 1	7. 8	6 2
実施例 2	6. 7	4 8
比較例 1	10. 7	100
比較例 2	9. 6	8 7

表 2 から明らかなように、実施例 1、2 の感光体は比較例 1、2 の感光体に比べ、残留電位が低だけでなく、高感度であることが判明した。即ち、酸化電位が 0. 45 乃至 0. 65 eV の電荷輸送材料を含む感光体は感度に優れ、残留電位が低いと言える。

(発明の効果)

以上のように、本発明の電子写真感光体によれば、電荷発生材料に  $\alpha$  型チタニルフタロシアニン組成物を用い、酸化電位が 0. 45 乃至 0. 65 eV の電荷輸送材料を用いることによって、高感度で、しかも残留電位が低いという効果を奏する。

特許出願人 三田工業株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**